

Sm/Fe 薄膜における Sm 3d XPS スペクトルの膜厚及び温度依存性

奥 沢 誠・飯 島 千 尋・芹 澤 嘉 彦
群馬大学教育学部物理学教室
(2010年9月24日受理)

Dependence of the Sm 3d XPS spectra on the thickness and temperature in Sm/Fe thin films

Makoto OKUSAWA, Chihiro IJIMA and Yoshihiko SERIZAWA
*Department of Physics, Faculty of Education, Gunma University,
Maebashi, Gunma 371-8510, Japan*
(Accepted on September 24th, 2010)

Abstract

Analysis has been carried out for the Sm 3d_{5/2} XPS spectra in Sm(*d* nm) /Fe(10.0nm) films (*d*=0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 1.5, 2.0, 5.0, 10.0) deposited on a deposited Fe film. Dependence of the spectra on the thickness and temperature is reported. Little diversity was seen in the spectral shape of the Sm 3d_{5/2} spectra at both 16K and room temperature, average valence of Sm atom being 2.7, in the thickness range of 2.0–10.0nm. Taking account of an inelastic mean-free-path of about 0.8nm in the Sm film, this implies that some interaction between the Sm atom and the Fe atom in the substrate extends to 0.5–1.0nm from the interface. The thickness dependence in the shape at 16K and room temperature contrasts clearly with each other in the thickness range of 0.3–1.5nm. In the thickness of 0.3nm corresponding to Sm monolayer, the average valence of the Sm atom could increase with cooling from room temperature to 16K.

1 序

薄膜は、科学的興味や技術的応用の両面から非常に注目されており、特に磁性薄膜は、様々な系において多くの研究が行われている。この中でも、希土類金属と遷移金属とを組み合わせた RE/TM (RE：希土類金属、TM：遷移金属)系薄膜は特異な磁気的性質を持つことなどから、ことに関心が高い。

RE/TM 系多層薄膜はある条件で垂直磁化膜となり、その垂直磁気異方性の磁気特性は超高密度記録

媒体として応用的な価値が高いため、この薄膜について多くの開発研究がなされている。最近、Co/Pt ナノ多層膜について、磁気コンプトンプロファイルの異方性から、Co の垂直磁気異方性が Co 3d の磁気量子数に大きく依存することが示された¹⁾。しかし、磁気コンプトン散乱による磁性薄膜の研究は緒についたところであり、RE/TM 系多層薄膜の磁気異方性を形成する電子状態の研究は僅少である。

本研究では多層薄膜の基礎的知見を得るために、多層ではなく繰返しのない単一の薄膜を対象とし

た。また、本研究の目的は、RE/TM系薄膜であるSm/Fe薄膜のSm 3d準位XPSの論文²⁾の考察を進展させ、論文2では考慮しなかった、多重項構造と遷移確率を取り入れた議論を行い、Sm/Fe薄膜における電子状態の膜厚依存性に加え、温度依存性に関する知見を得ることである。

本論文では、第2章で(希土類金属)/(遷移金属)薄膜の先行研究について纏め、第3章で結果の解析を行い、第4章では考察と結論を記す。

2 (希土類金属)/(遷移金属) 薄膜

Smは中性原子では $4f^6(5s^25p^6)6s^2$ 電子配置を持つが、金属ではバルクで Sm^{3+} 、表面で Sm^{2+} の電子配置を取る³⁾ことが知られている。

Sm薄膜に関しても一般的には、表面層が Sm^{2+} 、その他のより内部は Sm^{3+} の電子配置であると考えられている。Sm/(金属)薄膜については、Sm/Al(111)⁴⁾、Sm/Al(001)⁵⁾、Sm/Cu(001)⁶⁾、Sm/Mo(110)⁷⁾などが研究されている。また、論文2と同じ手法である、Smの膜厚を変化させ、Sm 3d光電子スペクトルを液体窒素温度で測定した研究が散見され、対象の試料はSm/Si(001)⁸⁾、Sm/Al(001)⁵⁾、Sm/Cu(001)⁶⁾である。

本研究のテーマであるSm/Fe薄膜については過去に、E. VescovoらによってSm/Fe(100)について研究されている⁹⁾。その研究では、Fe(100)上のSmの膜厚を変化させ、4f電子のスピン分解光電子分光等の測定が室温で行われ、 Sm^{2+} と Sm^{3+} の存在比、界面付近の磁気秩序が示された。また、 Sm^{3+} スペクトルの結合エネルギーシフトが見られた。2原子層以下でのシフト量が大きく、それ以上では飽和することが観測されている。

3 Sm 3d_{5/2} 準位線の解析

図1に16K、図2に室温におけるSm(*d*nm)/Fe(10.0nm)/(ステンレス基板) (*d*=0.0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 1.5, 2.0, 5.0, 10.0) 薄膜のSm 3d XPSスペクトルを示す。これらは、論文2から引用した図にa, b,

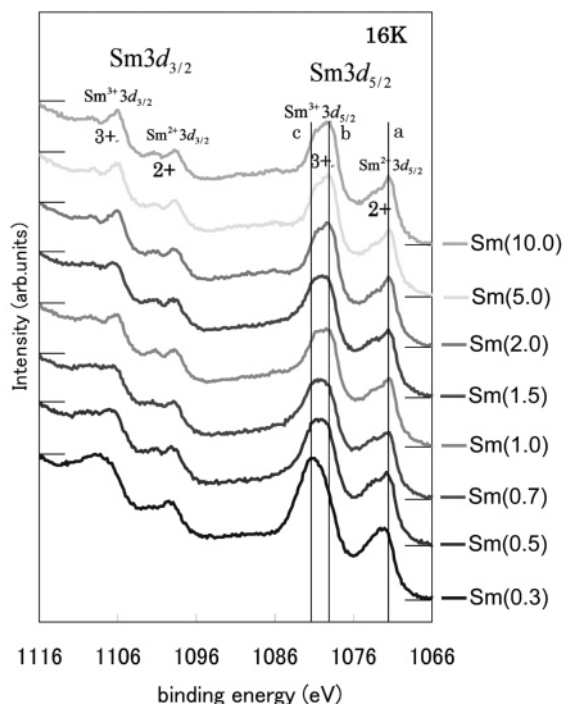


図1 16KにおけるSm(*d* nm)/Fe(10.0nm)のSm 3d XPSスペクトル²⁾。*d* = (0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 1.5, 2.0, 5.0, 10.0)。縦線a, b, cについては本文参照。

cで示された3本の線が挿入されたものである。用いた試料からはO1s準位線が観測されなかったこと、Sm酸化物の試料のSm 3d_{5/2}準位線のエネルギー位置はc点より0.7eV程度高エネルギー側に位置していることから、図中の構造が酸化物によるものではないことを確認してある。a, b, cはそれぞれ2.0nm以上の膜厚の薄膜における Sm^{2+} 3d_{5/2}準位線の重みが最も大きい多重項構造、 Sm^{3+} 3d_{5/2}準位線の重みが最も大きい多重項構造、及び重みが次に大きい多重項構造の結合エネルギー値を表している。a, b, cに対応する多重項構造の相対的エネルギー値は物質より幾分異なっている¹⁰⁾。論文2では、多重項構造と遷移確率を考慮しない範囲の解析と考察を行ったが、ここではこれらを含めて議論する。ただし、多重項構造は Sm^{2+} 及び Sm^{3+} の3d_{5/2}準位線共に数eVに亘って分布しているが、ここではスペクトル形状に主要な影響を与える上記の多重項構造のみを考慮する。また、Sm 3d_{3/2}準位線はSm 3d_{5/2}準

位線より強度が弱い上、Sm 3d_{5/2} 準位線と同様な依存性を示すため、ここでは議論しない。

図 1 から 16K では、膜厚 2.0nm–10.0nm のスペクトルの形状には大きな差異が見られない。一方、0.3nm–1.5nm のスペクトルの形状には大きな差異があることが認められ、膜厚 2.0nm から膜厚が減少すると共に強度が b 点から c 点に移動しているのが見て取れる。a, b, c で示されるエネルギー値でのスペクトル強度変化の概要を得るために、非弾性散乱によるバックグラウンドを直線で粗く近似し、各エネルギー値での強度を表 1 に示す。表 1(a) は 16K、表 1(b) は室温の値である。また、強度は同一スペクトル内での a 点 (Sm²⁺ 成分) に対する b, c 点 (Sm³⁺ 成分) の強度 (b/a, c/a) 及び両点の強度の和 ((b+c)/a) である。表 1(a) の強度比は、図 1 で見て取れる傾向と対応していることが分かる。すなわち、c/a の強度は、b/a の強度と比較して、膜厚 2.0nm–10.0nm で大きな変化がないが、膜厚 2.0nm から膜厚が減少すると共に増大している。

図 2 と表 1(b) から常温においても膜厚 2.0nm–10.0nm では、形状に大きな差異は見られないが、2.0nm 以下の膜厚では形状が大きく変化していることが分かる。ただし、膜厚 2.0nm 以下の変異の傾向は、16K のものと異なっている。膜厚 2.0nm から膜厚が減少すると共に重みが b 点から c 点に移動していき、膜厚 0.7nm で c 点の強度が最大になり、その後は再び b 点の重みが増してくる。

同じ膜厚の 16K と室温でのスペクトルの形状を比較する。まず図 1 と図 2 との比較より、膜厚 2.0nm–10.0nm では、二つの温度間で形状の明確な差異は見られない。このことから、2.0nm 以上の膜厚では膜厚依存性も温度依存性も観測されなかったといつてよ

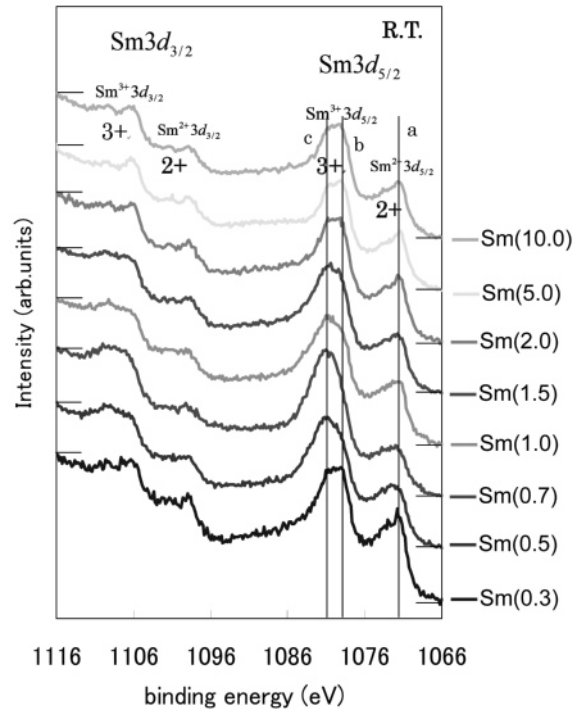


図 2 室温における Sm(*d* nm)/Fe(10.0nm) の Sm 3d XPS スペクトル²⁾。*d* = (0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 1.5, 2.0, 5.0, 10.0)。縦線 a, b, c については本文参照。

表 1 a, b, c で示されるエネルギー位置でのスペクトル強度。(a) は 16K、(b) は室温での値。強度は同一スペクトル内での a 点 (Sm²⁺ 成分) に対する b, c 点 (Sm³⁺ 成分) での強度 (b/a, c/a) 及び両点での強度の和 ((b+c)/a) である。

膜厚 [nm]	(a) 16K			(b) R.T.		
	c/a	b/a	(c+b)/a	c/a	b/a	(c+b)/a
10.0	1.2	1.7	2.9	1.7	1.9	3.6
5.0	1.3	1.7	3.0	1.6	1.7	3.3
2.0	1.2	1.7	2.9	1.7	1.7	3.4
1.5	1.5	1.7	3.2	2.1	1.9	4.0
1.0	1.3	1.6	2.9	1.9	1.7	3.6
0.7	1.5	1.6	3.1	3.1	2.4	5.5
0.5	1.5	1.6	3.1	2.1	1.8	3.9
0.3	1.9	1.4	3.3	1.3	1.4	2.7

い。2.0nm 以下の膜厚では 16K と室温で形状の膜厚依存性が異なっていた。同じ膜厚の 16K と室温でのスペクトルの形状間の差異が大きいのは、前述の結果から、膜厚 0.7nm と 0.3nm 近辺であると推測される。そこで、これらの膜厚における二つの温度でのスペクトル形状を比較する。図 3 は、16K と室温の Sm 薄膜の $\text{Sm } 3d_{5/2}$ 準位線スペクトルであり、(a) は $\text{Sm}(0.7)/\text{Fe}(10.0)$ 、(b) は $\text{Sm}(0.3)/\text{Fe}(10.0)$ のスペクトルである。バックグラウンドの処理、強度の規格化の方法は表 1 を作成した時と同様である。図から分かるように、 Sm^{3+} 準位線は主ピークの位置が温度、膜厚によって移動するため、これを強度の基準にするには無理があるので、形状の変化しない $\text{Sm}^{2+} 3d_{5/2}$ 準位線を基準に採用した。図 3(a) は、膜厚が 0.7nm の Sm 薄膜では、室温から 16K に降温すると、 $\text{Sm}^{3+} 3d_{5/2}$ 準位線の重みが大きく減少すると同時に、ピーク位置が c 点から c と b の中間の点に移っていることを示している。また、図 3(b) は、膜厚が 0.3nm の Sm 薄膜では、室温から 16K に降温すると、0.7nm の薄膜とは対照的に $\text{Sm}^{3+} 3d_{5/2}$ 準位線の重みが増加すると同時に、ピーク位置が b より c 点に移っていることを示している。膜厚 0.3nm の Sm 薄膜において、 $\text{Sm}^{2+} 3d_{5/2}$ 準位線の重みが大きいのは、0.3nm の薄膜中で bulk の領域が減少し Sm^{2+} イオンが占める領域が相対的に増加したことによると推測される。

4 考 察

本研究では $\text{Sm}(d \text{ nm})/\text{Fe}(10.0\text{nm})$ の $\text{Sm } 3d_{5/2}$ 準位線について以下の解析結果が得られた。

- ① $2.0 \leq d \leq 10.0$ の膜厚の領域では、16K、室温を問わず $\text{Sm } 3d_{5/2}$ 準位線の形状に大きな差異は見られなかった。
- ② $0.3 \leq d \leq 2.0$ の膜厚の領域では、Sm の膜厚の減少に伴い、 $\text{Sm}^{3+} 3d_{5/2}$ 線の重みが次の振舞いを示す：(a) 16K では単調に高結合エネルギー側に移動する。(b) 室温では一旦高結合エネルギー側に移動し、0.7nm で最大になり、その後低結合エネルギー側にシフトする。

- ③ $0.3 \leq d \leq 2.0$ の膜厚の領域では、 $\text{Sm}^{3+} 3d_{5/2}$ 準位線の形状の膜厚依存性が 16K と室温とで全く異なっており、室温から 16K に降温するに伴い次の傾向を示す：(a) 0.7nm 厚の Sm 薄膜では、 $\text{Sm}^{3+} 3d_{5/2}$ 準位線の重みが Sm^{2+} の重みに比して大きく減少すると同時に、ピーク位置が c 点から c と b の中間の点に移動する。(b) 0.3nm 厚の Sm 薄膜では、0.7nm の薄膜とは対照的に $\text{Sm}^{3+} 3d_{5/2}$ 準位線の重みが Sm^{2+} の重みに比して増加すると同時に、ピーク位置が b より c 点に移動する。

これらの結果について多重項構造、遷移確率を考慮して定性的に考察する。一般に、不完全殻を持つ希土類金属元素の内殻準位光電子スペクトルを再現する多重項構造や遷移確率の情報から、内殻正孔と不対電子との相互作用を通して、価電子や不対電子の状態を調べることができる。

まず①を考察する。2.0nm 以上の膜厚においては、温度の高低に関係なく互いのスペクトル形状の差異が小さい。このことと、次に厚い膜厚が 1.5nm と 0.5nm 減少し、両者の隙間を埋めるデータがないこと、光電子の脱出深度がせいぜい 1nm 程度であることを考慮すれば、Sm/Fe 薄膜試料の界面においては、Sm-Fe 間の相互作用が、大きくても境界から 0.5～1nm までしか及ばないことを示唆しているように見える。Sm/Fe(100) の 4f 電子光電子スペクトル（の主多重構造線 5I ）に結合エネルギーのシフトが観測されている⁹⁾。この研究では結合エネルギーは膜厚の増加と共に 2 原子層（約 0.6nm）まで低結合エネルギー側にシフトし、その後ほぼ一定値を示す。この研究でシフト量が大きく変化する膜厚領域は 0～0.6nm であるので、本研究の結果と矛盾するところはなく、何らかの相互作用の存在を示唆しているのは両者共通している。

②と③について考察する。最初に結合エネルギーに注目する。 $\text{Sm}^{3+} 3d_{5/2}$ 準位線の重みが膜厚の減少と共に一旦高結合エネルギー側に移動し、0.7nm で最大になり、その後低結合エネルギー側にシフトする、室温での結果は、Sm/Fe(100) の 4f 準位の主多重構造線 5I ⁹⁾ と逆の傾向を示す一方で、液体窒素温

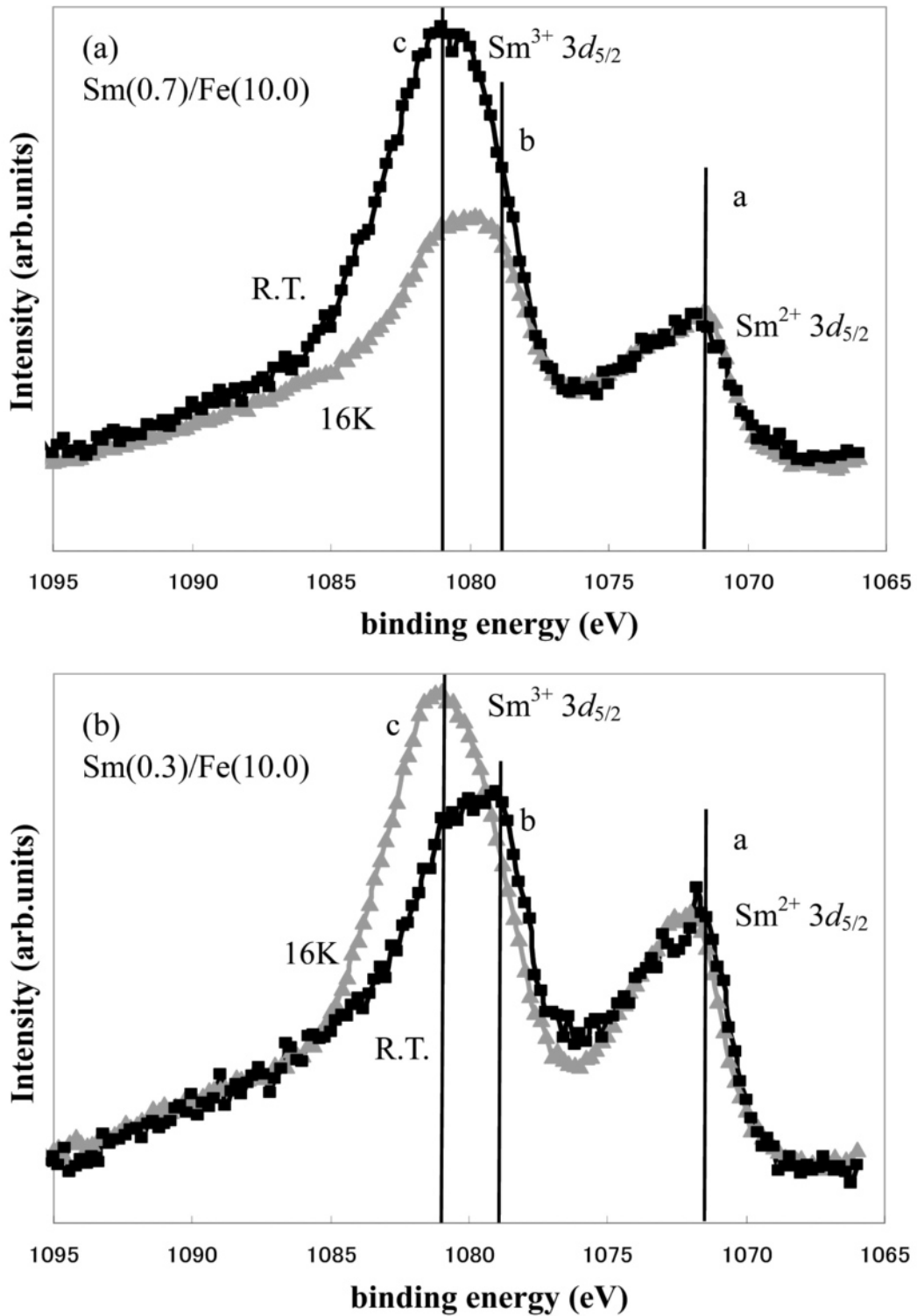


図3 16K と室温における Sm 3d XPS スペクトルの比較。Sm²⁺ 3d_{5/2} 準位線のピークを強度の基準にしている。(a) Sm(0.7nm)/Fe(10.0nm) のスペクトル。(b) Sm(0.3nm)/Fe(10.0nm) のスペクトル。

度での $\text{Sm}/\text{Al}(001)^{5)}$ 及び $\text{Sm}/\text{Cu}(001)^{6)}$ の $\text{Sm}^{3+} 3d_{5/2}$ 準位線と同様の傾向を示す。他方、膜厚の減少に伴い、単調に高結合エネルギー側に移動する 16K の結果は、むしろ室温の $\text{Sm}/\text{Fe}(100)$ の $4f$ 準位の主多重構造線⁵⁾⁹⁾と液体窒素温度での $\text{Sm}/\text{Si}(001)^{8)}$ の傾向と合致するように見える。

次に、 $\text{Sm}^{3+} 3d_{5/2}$ 準位線と Sm^{2+} 準位線の重みの変化に注目する。図 3(b) が示すように、0.3nm 厚の Sm 薄膜では、降温に伴って $\text{Sm}^{3+} 3d_{5/2}$ 準位線の重みが Sm^{2+} 準位線の重みに比して増加する。Sm 薄膜の層間の間隔は 0.3nm 程度とみなされている^{3),9)}。これらのことから次のことが示唆されるように見える：界面に接している monolayer から成る Sm 薄膜では、 Sm^{2+} と Sm^{3+} が競合しているが、降温と共に平均価数が増加し、3 価に近づく。

一方、0.7nm 厚の Sm 薄膜では、図 3(a) に見られるように、 $\text{Sm}^{3+} 3d_{5/2}$ 準位線の重みが Sm^{2+} の重みに比して大きく減少する。これから、0.3nm 厚の場合とは逆に降温と共に平均価数が減少することが示唆される。厚み 0.7nm は 2 層強に相当しているので、この場合の Sm 薄膜は、Fe との界面と表面との 2 層から成るとみなしても大きな相違はないであろうが、各層ごとの価数の温度依存性について推測することは現在困難である。

$\text{Sm}/\text{Fe}(100)$ における室温での $4d \rightarrow 4f$ 共鳴 $\text{Sm}4f$ PES から、1 monolayer までは Sm^{3+} が支配的であるとの報告⁹⁾がある。一方で、Sm $3d$ PES から液体窒素温度での $\text{Sm}/\text{Cu}(001)$ では 1 monolayer が形成されるに従って Sm の価数が 2 から 2.7 に増加するとの報告⁶⁾がある。Sm 原子は 2 価($4f^6 6s^2$ 配置)であるが、金属状態では Sm は $4f$ 準位から伝導帯 1 電子を放出し、3 価($4f^5(5d6s)^3$ 配置)をとり、Sm 金属は反強磁性を示し 14K、106K にネール点を持つことが知られている。しかし、金属内での 2 価と 3 価の電子配置は非常に接近したエネルギーを持っている。固体表面では Sm 原子の配位数が減少

するため、Sm 固体表面の Sm 原子は 2 価の配位をとると説明されている¹¹⁾。monolayer の Sm/(金属)では、Sm 原子は表面層内の他の Sm 原子と 2 次元的、下地の原子と半空間的な相互作用を持つ可能性があるため、このような層内の Sm の価数の値は広い範囲の変動を示すと推測される。実際、アニーリング処理の有無の $\text{Sm}/\text{Al}(001)$ monolayer の Sm $3d$ XPS から、秩序状態 (ordered) と無秩序状態 (disordered) の間には Sm の価数に大きな差異が存在することが示された⁵⁾。逆に、この現象を利用すれば価数の制御を行い、新しいタイプのデバイスの開発が可能になるものと期待される。本研究では、多層膜の電子状態の基礎的知見を得るため磁性多層膜の前処理法¹⁾に従った前処理を行ったが、キャラクタリゼーションが未実行の試料から得たデータ²⁾を用いた。望んだ価数の Sm 層を得るためには、多様な前処理法を試み、キャラクタリゼーションを欠かさないことが必要である。

参考文献

- 1) M. Ota, M. Itou, Y. Sakurai, A. Koizumi and H. Sakurai : Appl. Phys. Lett. **96**, 152505 (2010)
- 2) 飯島千尋, 奥沢 誠 : 群馬大学教育学部紀要 自然科学編 第 58 巻 45 (2010)
- 3) G.K. Wertheim and G. Creelius : Phys. Rev. Lett. **40**, 813 (1978)
- 4) Å. Fäldt and H.P. Myers : Phys. Rev. B **34**, 6675 (1986)
- 5) Å. Fäldt and H.P. Myers : Phys. Rev. B **30**, 5481 (1984)
- 6) Å. Fäldt and H.P. Myers : Phys. Rev. Lett. **52**, 1315 (1984)
- 7) A. Stenborg, O. Björneholm, A. Nilsson, and N. Mårtensson : Phys. Rev. B **40**, 5916 (1989)
- 8) Å. Fäldt and H.P. Myers : Phys. Rev. B **33**, 1424 (1986)
- 9) E. Vescovo, R. Rochow, T. Kachel and C. Carbone : Phys. Rev. B **46**, 4788 (1992)
- 10) 例えば, A. Yamasaki *et al.* : Phys. Rev. Lett. **98**, 156402 (2007)
- 11) B. Johansson : Phys. Rev. B **19**, 6615 (1979)